

発明の数 2

(全9頁)

1

⑤グリコールのフタル酸エステルの製造方法およびその装置

②特願 昭44-37299

②出願 昭44(1969)5月14日
優先権主張 ②1968年5月15日③フランス

国③151929

③1969年1月10日③フランス
ス国③6900301

⑦発明者 アントワーヌ・ギランテ
フランス国ラ・ムラティエル69
シユミン・デ・ファンタニエル24

同 ジャン・ロジエ

フランス国リヨン6区リューガリ

バルディ16

同 フィリッペ・タルブーリツチ

フランス国リヨン8区クールアル
ベルトーマ28

⑦出願人 ローン・ブラン・エス・ア
フランス国パリ市8区アベニュー
モンテーニュ22

代理人 弁理士 浅村成久 外3名

図面の簡単な説明

第1図は、新規な装置およびその付属設備を概略的にし、第2図は、第1反応器の垂直軸に沿う断面を示し、第3図は、第2反応器の垂直軸に沿う断面を示し、第4図および第5図は、第2反応器の好ましい具体例の垂直軸に沿う断面を示す。

発明の詳細な説明

本発明は、フタル酸グリコールエステル、特にエチレングリコールテレフタレートの製造方法、およびこの方法において用いられる装置に関する。グリコールによるフタル酸の種々のエステル化方法は公知である。これらの方法は、中間休エステルを造り、これらエステルは、一般的にフィルム形成用および繊維形成用線状ポリエステルの製造のために用いられる。

2

フランス特許第1491074号は、二つまたは二つより多い段階で、テレフタール酸をエステル化する方法を述べている。これは、研究室用オートクレーブ中で実施されるものであり、工業的

5 規模にこれらの装置を単に拡大することは、重大な欠点を示す。事実、混合出発物質は、反応器中に導入される間に、濃厚なペーストを形成し、かつこのペーストは、この反応器が大きくなればなるほど、加熱および分散することが困難になる。

10 このようにして、工業的装置では、このペーストが累積し、反応の規則的経過を妨げ、かなりの量のジェチレングリコールの形成をひき起す局部的過熱を起す。

本発明は、工業的規模で用いられる簡単な装置

15 で、1:1乃至2:1のグリコール対フタル酸のモル比で、グリコールによるフルタ酸の直接的エステル化、特に、エチレングリコールによるテレフタール酸の直接的エステル化を、熱的及び機械的

エネルギーの消費を低下させると共に、高い生成率及び良好な収率で、二段階で連続的に行うのを可能にする、簡単な装置を提供する。本発明の装置は、(I)(a)機械的攪拌機と、この攪拌機の直ぐ近くに、フタル酸とグリコールを導入するための管とを設けた低部帯(この攪拌機は、40乃至400

25 m/分の円周速度で作動するのに適している。)、(b)せまい垂直管の束と少なくとも一つの広い垂直パイプラインとが設けられた中間帯(このパイプラインの個々の断面は前記束の一つの管の断面より大きく、このパイプライン(単数又は複数)の

30 全断面は、前記束の全断面の0.2乃至1.5倍であり、かつ前記せまい垂直管および広い垂直パイプラインは、反応器の低部帯および上部帯と連結し、かつ反応物体の温度が230℃乃至300℃に維持されるように、外部加熱手段が設けられている)

35 および(c)上部帯、(この容積は、6.5乃至8.8%のエステル化度に対応する反応物体の平均滞留時間が、使用中確実に得られるような容量であり、しかもこの上部帯には、中間帯の前記広いパイプ

ラインの一つの近くに開いている排出用管が配備され、その上部には、蒸気のための排出パイプラインが配備され、又、操作温度でグリコールの蒸気圧の+20%乃至-10%の圧力を反応器中で維持できるようにする膨張装置が設けられており、且つ任意に、外部からの加熱装置が設けられている；を有する、1.5絶対バール（bar absolute）より低い圧力で操作するのに適する第1の反応器；および①(a)せまい垂直管の束と少なくとも一つの広いパイプラインがかぶせられた10低部からなる低部帶（この広い垂直パイプラインの個々の断面は、前記束の一つの管の断面より大きく、かつその全断面は、前記束の全断面の0.2乃至1.5倍であり、しかも前記せまい垂直管および広い垂直パイプラインは、外部加熱手段が設けられ、かつこの低部帶の低部と、この反応器の中間帶とを連結し、かつ第1反応器1から来る生成物のための排出用管が、広い垂直パイプラインの軸に沿って配列されており、このパイプラインの下端近くで下に向つて開いている）；(b)排出用管20を有する中間帶（この容量は、少なくとも90%のエステル化度に対応する反応物体の平均滞留時間が、使用中、確実に得られるような容量であるおよび(c)精溜用円筒に連結された蒸気出口を有する上部帶；を有する0.5乃至2絶対バールの圧力を操作するのに適した第2反応器からなる。

本発明はさらに、好ましくは上に規定した装置で操作される、グリコールのフタル酸エステルの連続的製造方法を提供するものであり、この方法は、第1反応器の底に1:1乃至2:1のモル比30で、グリコールとフタル酸とを供給し、それらを、直ちに前記反応器の内容物と混合し、グリコールとフタル酸の一部分が水蒸気を発生して反応するように、1.5絶対バールより低い圧力で、230乃至300℃に加熱し、このようにして生じた35フーム（foam）を、この反応器中の温度でのグリコール蒸気圧の+20%乃至-10%の圧力で、前記第1反応器の上部帶に、230乃至300℃に加熱されたせまい垂直管の束を通じて、上方へ通し、前記上部帶中の水蒸気およびグリコール40蒸気のオーバヘッド（overhead）を除去し、少なくとも一つの広い垂直パイプラインを通じて反応器の底に水蒸気の反応物体供給物を戻し（この広い垂直パイプラインの個々は、前記せまい垂直管の各々より広く、しかもこの一層広い垂直パイ

イブライン単数または複数）の全断面は、前記せまい垂直管の束の全断面の0.2乃至1.5倍である）、前記上部帶中の酸のエステル化度が65乃至88%であるような速度で、前記上部帶から反応物体を取り出し；反応物体の一部分が気化するように、0.5乃至2絶対バールの一層低い圧力で、第2反応器の底へ、第1反応器から取り出された反応物体を供給し、このようにして生じたフォームを、第2反応器の上部帶へ、230°乃至300℃に加熱されたせまい垂直管の束を通じて上方へ通し、前記上部帶中の水蒸気とグリコール蒸気のオーバヘッドを除去し、少なくとも一つの広い垂直パイプラインを通じて前記第2反応器の底に、蒸気の反応物体供給物を戻し（この広い垂直パイプラインの各々は、前記せまい垂直管の各々より広く、しかもこのより広い垂直パイプライン（単数又は複数）の全断面は、前記せまい垂直管の束の全断面の0.2乃至1.5倍である）、そしてエステル化度が少なくとも90%であるような速度で、前記上部帶からこの反応物体を取り除くこと、からなる。

本発明の装置および方法の操作を、次に図を参考として述べることにする。図面において、全体を通じて同一の数字は同一の部分を示す。

この新規な装置は、二つの反応器の組み合わせからなつていて、第1反応器8は、1.5絶対バールより低い操作圧力下で作動するように構成されている。この第1反応器中に導入される出発物質は、混合用装置1中で最初に混合される。この混合用装置は二つの管2および3が設けられ、これらを通じて、例えば、乾燥、または単に吸引乾燥された、テレフタル酸、およびエチレングリコールが各々導入される。グリコールのエステル形成触媒を0.01乃至0.1重量%（酸に関して）含有する溶液、好ましくは、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウムまたは、トリエタノールアミンのグリコール溶液が、管4を通じて導入される。グリコールの量は、グリコール対酸のモル比が1:1乃至2:1、好ましくは1.2乃至1.7であるようないしである。

攪拌機5は、均一ペーストが形成されるまでこれらの反応物を混合する；このペーストが、グリコール対酸の一定比率において、より濃厚であるほど、このテレフタル酸の粒子の大きさは細かく45なる。容量測定用ポンプから一般的になる装置6

は、管7を通じて、この反応器8中にこのペーストを導入する。

この反応器8は、三つの重ねられた帯からなっている。この底部帯23は、大きい剪断作用を周辺に生ずる機械的攪拌機9、およびこの攪拌機の作用部の直ぐ直ぐに開口している管7が設けられている。この攪拌機は好ましくは、半径方向の羽根を有するタービンからなり、この円周速度は40乃至400m/分である。この管7は、好ましくは、この攪拌機の周辺帶中に、一般的に20cmより小さく、好ましくは5cmより小さい距離の所に開口している。この反応器の底は、好ましくは鐘形ベースからなり、その凹面が内方に面し、沈滞域(dead zone)即ち攪拌をうけない帯域を生じないようにしてある。導入されるペーストは、こうして直ちに小さな部分に分散され、それらは、直ちに運ばれかつ一層流動性の反応物体中で希釈される。機械的攪拌機はまた、この反応器の中間帯までの、この流動性物体の活発な循環に寄与する。

この中間帯は、せまい垂直管10の束と、この反応器の底部帯23および上部帯11を一諸に連続する少なくとも一つの広い垂直パイプライン12とからなる。これらのせまい垂直管および広い垂直パイプラインの外を循環する適当な加熱用流体(例えば、シフェニルエーテルとフェニルエーテルとの共融混合物の蒸気)はこの束の本体を通じて流れる。この反応器の内側を循環する流動性物体は、かくして、230°C乃至300°C、好ましくは260°乃至280°Cの所望温度に加熱される。グリコールとエステル化反応により形成された水の一部分は、せまい垂直管の束の管と接触して気化し、低密度のフォームを形成する。各管内で形成されたフォームの円柱は、これらの管中をその束の上部へと昇り、反応器の上部帯11中に入り、そこで蒸気は液体から分離される。この液体は、一つまたは一つより多い広い垂直パイプライン12を通じて反応器の底部23に戻る。広い垂直パイプライン12の断面は束の一つの管の断面より大きい。これらすべての広い垂直パイプライン12の全断面はせまい垂直管の束の全断面の0.2乃至1.5倍である。せまい垂直管の束は、中心の広い垂直パイプラインのまわりに配列されているのが好ましい。この配列は、流体を自然循環させ、この循環の強さは、機械的攪拌機9の作

用によりさらに増加される。機械的エネルギーの消費を少くして達成されるこの強い循環のために、優れた熱交換および良好な物質交換が達成される。この反応器内の温度は均一であり、種々の部分における濃度は、平等化する傾向がある。かくして、エステル化の期間は減少され、しかもすべての他の条件は同一に留まる。さらに、グリコールの局部的過熱が避けられ、このことは、ジエチレン glycolの形成を著しく低下する。

上部帯11は、酸のエステル化度が65乃至88%、好ましくは75乃至80%になるような平均滞留時間が確実に得られるような容量を有する。この上部帯は、円筒13がかぶせられ、こゝに、水とグリコールの蒸気が集まる。この円筒は、任意に、スプレートラップ(spray trap)14が配備されており、コンデンサー15は、グリコールの環流でこのトラップを洗浄できるようにするので有利である。

蒸気を取り出すための装置16は、上部帯の上部、好ましくは円筒13上に置かれ、これは、反応器中の圧力を所望の値に、調整できるようにする。この圧力は、一般に、反応温度において、グリコールの蒸気圧の+20%乃至-10%である。膨脹した蒸気は、濃縮部18と脱水部19との間の、従来の精溜円筒17中に連続的に送られる。グリコールは、ボイラー20中で反応水から分離され、かつこの水は21の所でこの円筒の頂部から取り除かれる。

取り出し用管25は、反応器中へのペーストの導入点から遠い点、好ましくは、広い垂直パイプライン12の付近で且つその上にある点の、反応器の上部帯11中に配置されている。所望度のエステル化が達成された時、これによつて、均一な液体相を取り出すことができる。

好ましくは測定用ポンプからなる装置26は、反応器8から生成物を取り出し、かつ第2反応器27中に導入できるようにする。取り出す速度は、適当なレベル指示器により調節された特定の本質的に一定のレベルを維持し、それによつて、所望のエステル化度に従つて生成物の滞留時間を調整できるように、反応器8への反応物の導入速度の関数として調整される。

第2反応器27中では、一般に、0.5乃至2絶対バールの圧力、および230°C乃至280°Cの温度が行きわたつている。エステル化反応は、

90%、好ましくは95%以上の転換度が達成されるまで、この内で続けられる。

この第2反応器27は、底部が備えられた底部帯をもち、その底部には適当な加熱用流体（例えばシフェニルエーテルとフェニルエーテルとの共融混合物の蒸気）により外部から加熱されているせまい垂直管28の束および、底部帯の底部との反応器の中間帯とを連続している少なくとも一つの広い垂直パイプラインがかぶせられている。広い垂直パイプライン（単数、または複数）の全断面は、せまい垂直管の束の全断面の0.2乃至1.5倍である。

自然的循環が、密度の相違により生ずる。第1反応器から来る生成物は、線33を通つて導入され、その線は、広い垂直パイプライン中の生成物の自然循環と同一方向の流れとなるように、広い垂直パイプラインと本質的に同軸になつていて、その広い垂直パイプラインの下端近くに開き、かつ下方に供給するようになつていて。導入される生成物の一部分は、膨張により気化し、高速度噴流を形成する。かくして形成された蒸気は、せまい垂直管の束の管中を昇り、正常に生ずるフォームの量を増加させ、これによつて他のエネルギー源に頼ることなく、熱交換及びエステル化速度を改善する。第2反応器には、90%を超えるエステル化度に必要な時間、生成物を滞留させるのに適した容量の中間帯29が設けられている。この帯は、蒸気（水とグリコールとからなる）のための精溜円筒30を包む上部帯が、かぶせられている。この円筒の頂部にあるコンデンサー31は、必要な場合、所望の圧力を維持する装置、または真空ポンプ（示されていない）に連結されている。

このようにして生成された生成物に取り出され、次に通常の方法で用いられる。それらは、例えば、既知の型の重縮合設備中に通される。

第4図やおよび第5図は、第2反応器の望ましい具体例を示す。第4図による反応器は、三つの重ねられた帯を有し、このうち、底部帯は、数段階からなる。二つの段階34および35が示されている。各段階は、せまい垂直管の束36および、適当な加熱用流体により外部から加熱されかつ底部の室38と上部の室39とを連結している少なくとも一つの広い垂直パイプライン37からなつていて。上部の室39の容量は、生成物が、所望のエステル化度をうるため必要な時間、問題の段

階中に滞留するような容量である。二つの連続的段階34及び35は、管41と孔42をもつ水平仕切り壁40によつて分けられており、その管は、広い垂直パイプライン37の軸方向に仕切り壁の

5 下方へ伸びており、孔42は、上部の軸に沿つて配列されている。液体相と蒸気相とのための別々の通路が、かくして得られる。この反応器は、排出用管44が設けられているベース43を有する。これはさらに、前の反応器（示されていない）から来る生成物を導入するための底部段階のベースで開口している管33および、オーバーフローかまたは任意適当の除去装置により、エステル化された生成物を除去するための管32を有する。2乃至8段階、好ましくは、2乃至4段階が、一般的に用いられる。

このような反応器は、次のように作動する；この装置の底に導入された反応物体の一部分は、圧力の解消により気化し、このようにして形成された蒸気はせまい垂直管の束の管中を昇り、密度の相違により、この段階内に液体相の活発な循環をひき起す；液体は、広い垂直パイプライン37を通じて戻される。液体相および蒸気相は、上部段階に向つて一諸の流れとなつて上昇し、別々に仕切り壁40を通過する。この液体と蒸気相の、上部段階35での循環および交換状態は、底部段階で得られる循環および交換状態と、同様である。エステル化度は、一段階から次の段階へと増加し、これらの段階の帯の頂部で、所望のエステル化度に達した生成物が取り除かれる。水蒸気およびグリコール蒸気は、反応器の上部帯に達し、そこで溜出される。

第5図は同一種類の反応器の異つた具体例を示す。この装置は、上部段階35の底に、前の反応器から生ずる生成物を導入するための管33が設けられ、この装置の底には、エステル化された生成物を取り除くための管32が設けられている。モーター46により駆動される攪拌器45は、この装置の底に、または適当な場合、底部段階の底に設けられている。

導入される生成物の一部分は、膨脹により気化し、上部段階中にはげしい循環をひき起す。液体相は次に底部段階に下り、ここで、攪拌機により、それに沿つてはげしくドライブ（drive）される。せまい垂直管の束になつた管と接触して、まだ除去されていなかつた水およびグリコールは、

蒸気を形成し、これは液体相に対し向流的に上昇する。この反応器の各段階内に、230乃至280℃の均一温度が維持される。これらの段階は、異なる温度で維持されるが、所望ならば、これらは皆同一温度でできる。

このような反応器の組合せを用い、液体相及び蒸気相が、向流的かまたは同一方向の上昇流としてこの最後の反応器を流通するように操作することによりこの装置の生成能力が、得られる生成物の優れた品質を保持しながら、常に顕著に増大することは驚くべきことである。

上述の装置は、異なる仕方で、変更することができる。即ち、中間反応器を用いることができる。反応中に発生した水とグリコールの蒸気は、もし所望ならば、加圧下で精溜してもよい。

この新規な装置および方法の操作は、エチレンゲリコールによるテレフタル酸のエステル化に限定されるものではない。これは、フタル酸と各種のグリコールとの間の他のエステル化に適用される。

次の実施例は本発明を例示する。

実施例 1

装置は、第1～3図に概略的に図示された装置である。連続的混合機1は、らせん形の攪拌機が設けられた、9.5ℓ容量の、円錐形の底を有する円筒状槽である。装置6および26は、ギヤーポンプである。第1反応器8は、円錐台の底部を有する225mm直径の垂直円筒で、その底部には、140m/分の円周速度で、0.33馬力モーターにより駆動される2枚の長方形の半径方向の羽根を有する、直徑150mmの遠心式タービンがとりつけられている。反応物は、このタービンから3cmの所に開いている内径12mmの横方向の管を通じて導入される。せまい垂直管の束10は、直徑70mmの中央の管のまわりに配列された内径20mmの管24本からなっている。このせまい垂直管の高さは、600mmである。これには、加熱用二重シャケットが設けられた高さ540mmの円筒部がかぶせられている。この反応器の頂部は、編んだ金属の繊物からなるプラグ14が設けられた、直徑70mm、高さ540mmの円筒からなっており、表面積3dm²のコンデンサーがかぶせられている。第2反応器は、3つの重ねられた部分を持つ直徑160mmの円筒からなり；この底部帶は、反応器から来る生成物を導入するための管が中に浸漬さ

れています、直徑50mmの中央の管のまわりに配列された、内径29mmの6本の管からなっています、高さ400mmのせまい垂直管の束を包んでいます。中央の中心帶は、円筒状でありかつ高さ400mm

である。頂部は、編んだ金属繊物が詰められ、かつ13.5dm²の表面積のコンデンサーがかぶせられた。直徑70mm、高さ500mmの蒸溜円筒からなる。20μ乃至100μの粒子の大きさのテレフタル酸18.2kgおよび、エチレンゲリコール10.5

10kg中の酢酸カルシウム水和物9.38gの溶液が、一時間当たり混合される。グリコール対テレフタル酸のモル比は1.55:1である。得られたペーストは、ギヤーポンプ6により第1反応器中にこの比率で連続的に導入される。反応物体は、反応器

15 中で25.8ℓの体積を占める。ペーストは、反応物体中への導入直後に分散され、それを、6バルの絶対圧力及び270℃の温度に維持する。各蒸気は連続的に除去され、3.38kg/時間の水と2.5kg/時間のグリコールとが精溜により得られ

20 テレフタル酸の転換度が85.7%に達している生成物が、22.8kg/時間の速度で、この反応器から連続的に取り出される。

この生成物は、ギヤーポンプ26により第2反応器中に導入される。これは中央の広い垂直パイ

25 ブラインの底に送られる。この反応器中の圧力は、大気圧及び250℃の温度に維持される。この反応体は、10ℓの体積を占める。わずかのグリコールを含有する水が、0.44kg/時間の速度で、第2反応器にかぶせられた円筒の頂部から取り出される。エステル化された生成物は、22.3kg/時間の速度で、オーバーフローを通じて、取り出される。全滞留時間は、これらの条件下で1時間30分である。テレフタル酸の転換度は94.8%である。最終生成物のエチレンゲリコール含有量はわずかに1重量%である。この生成物は優れた品質の重合体を生ずる。

実施例 2

実施例1の方法を、同一装置を用いて実施する。テレフタル酸（実施例1の粒子の大きさと同一の粒子の大きさの）18kgおよび、エチレンゲリコール10.38kg中に溶解されたトリエタノールアミン3.60gが、1時間当たり用いられる。グリコール/テレフタル酸の比率は1.54:1である。

この反応物体は、第1反応器中で17.8ℓの容量45を占める。3.40kg/時間の水と1.7kg/時間の

グリコールが、精溜により得られる。テレフタル酸の転換度が 8.7.1 % に達した生成物が 2.3 kg / 時間の速度で、反応器から取り出される。この生成物は、第 2 反応器中に導入される。わずかのグリコールを含有する水が、0.53 kg / 時間で、第 2 反応器にかぶせられている円筒の頂部から取り出される。エステル化される生成物の全滞留時間は、これらの条件下で 1 時間 12 分である。テレフタル酸の転換度は 9.4.7 % である。最終生成物のジエチレングリコール含有量は、わずかに 0.8 重量 % である。

比較のため、第 1 反応器の管の束中の熱伝導係数が決定され、 $K = 300 \text{ Kcal}/\text{平方米} \cdot \text{時間} \cdot {}^\circ\text{C}$ であることが見出された。らせん状の羽根をもつ攪拌機と二重加熱用ジャケットとが設けられた。従来のオートクレーブ中の不連続操作では、熱伝導係数は、反応の始めにおいて、わずかに約 100 $\text{Kcal}/\text{平方米} \cdot \text{時間} \cdot {}^\circ\text{C}$ であり、このことは本発明による装置の効率を示している。

実施例 3

実施例 1 において述べられた装置と同一の装置を用いるが、但し、最後の反応器を用いる。第 5 図に示したこの反応器は、実施例 1 において用いられた対応する反応器と同一であるが、但し、底部は、底が別の段階により置き代えられている。この別の段階は、底から頂部まで、次の三つの部材からなつていて：排出用管と、1.1 m / 秒に達する円周速度のタービンとが設けられた底；せまい垂直管の束 35 と同一の管の束 34；および、これら二つの束の間の円筒部で、直径 20 mm、高さ 80 mm の中央管と直径 4 mm の 6 個の孔が設けられた水平の仕切り壁が備えられた高さ 200 mm の円筒部。

20 乃至 100 μ の粒子の大きさのテレフタル酸 3.1 kg が、エチレングリコールの 17.9 kg と 1 時間当り混合され、しかもこのグリコールは、1 kg につき、酢酸カルシウム水和物を 0.8925 g 含有する。グリコール対テレフタル酸のモル比は 1.54 : 1 である。得られたペーストは、第 1 反応器中に連続的に導入され、この反応器中で、反応物体は、2.58 l の体積を有する。温度は 277 $^\circ\text{C}$ に維持されかつ圧力は 7 絶対バールに維持される。5.56 kg / 時間の水と 3.24 kg / 時間のグリコールが、蒸気の精溜により得られる。テレフタル酸の転換度が 8.28 % に達した生成物が

4.0.1 kg / 時間で連続的に取り出される。

この生成物は、最後の反応器中に導入され、この反応器中で、この反応物体は、16.5 l の体積を有する。これは上部束 35 の中央管底で大気圧に膨脹する。250 $^\circ\text{C}$ の一定温度が、ジフェニルエーテル蒸気とフェニルエーテル蒸気との混合物により、この全体の反応器中に維持される。わずかのグリコールを含有する 1.1 kg / 時間の水が頂部から取り出される。この反応器の底から、エステル化生成物が 3.9 kg / 時間の速度で取り出される。これらの条件下で、全滞留時間は 1 時間 3 分である。テレフタル酸の転換度は 9.4.6 % である。この最終生成物のジエチレン含有量はわずかに 0.89 重量 % である。この生成物は、優れた品質の重合体を生ずる。

特に、後者の反応器の温度を同じままにし実施例 1 で守られた条件と同じ条件下で、少なくとも等品質の生成物（ジエチレングリコール含有量は、もつと少ない）が、同じテレフタル酸の転換度で得られることが分る。この装置の容量を 1.8 % 増加する費用で、時間当りの生成量は、6.7 % 増加することが、さらに分る。単位容量についての 1 時間当りの生成量、すなわち、全装置の生成能力は、これにより、4.2 % 上昇し、これは、特に注目するに足る結果である。

実施例 4

前記実施例と同一の装置を用いるが、但し、最後の反応器は、第 4 図に示したように変更されている。

20 μ 乃至 100 μ の粒子の大きさのテレフタル酸 3.2 kg を、エチレングリコール 17.9 kg と 1 時間当り混合し、しかもこのグリコールは、1 kg につき酢酸カルシウム水和物 0.8925 g を含有する。グリコール対テレフタル酸のモル比は 1.50 : 1 である。第 1 反応器は、前記実施例におけるように操作し、しかも、温度は 275 $^\circ\text{C}$ に維持し、圧力は 6.6 絶対バールに維持する。テレフタル酸の転換度が 8.3.3 % に達した生成物を 4.1.1 kg / 時間の速度で取り出す。

この生成物は、最後の反応器中に導入され、この反応器中で、この反応物体は 16.7 l の体積を有する。この反応物体は、この装置の底で大気圧迄膨脹する。初期段階および最終段階の温度は、扶々 250 $^\circ\text{C}$ および 260 $^\circ\text{C}$ に調節される。わずかのグリコールを含有する 1.47 kg / 時間の水を

この円筒の頂部から取り出し、エステル化された生成物を 3.9.6 kg/時間で、オーバーフローを通じて取り出す。これらの条件下で全滞留時間は、1時間3分である。テレフタル酸の転換度は、95.2%であり、最終生成物のジエチレングリコール含有量は、わずかに0.90重量%である。この生成物は、優れた品質の重合体を生ずる。

実施例1を参照すると、反応器の出口における最終温度をわずかに高くすることにより、テレフタル酸の転換度を極めてわずか改善すると共に、より低いジエチレングリコール含有量をもつ生成物が得られることが分る。19%の装置の容量の増加に対し、1時間当たりの生成量は70%増加し、この装置の生成能力は、43%増加する。

特許請求の範囲

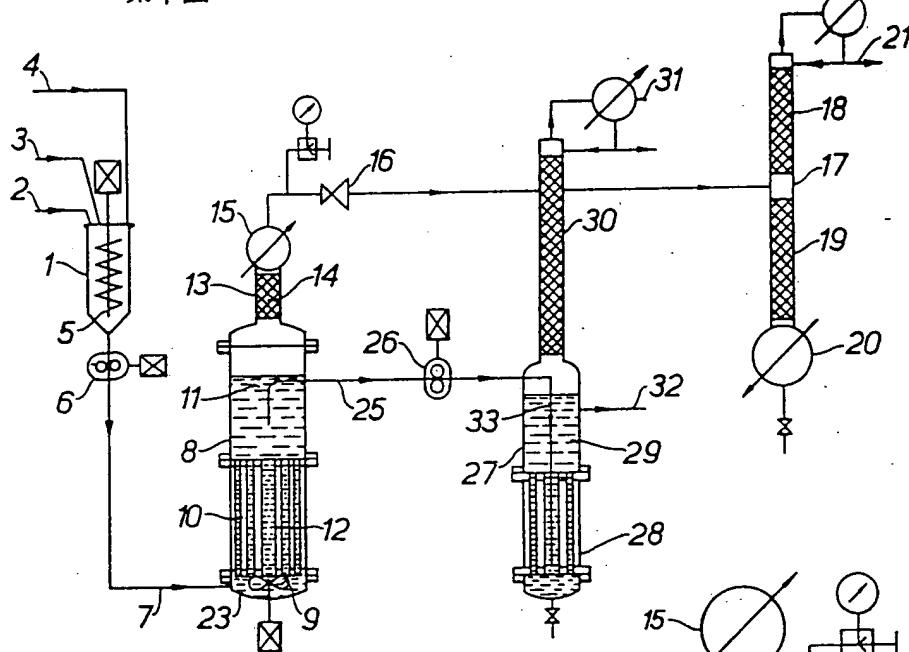
1 第1反応器の底に、1:1乃至2:1のモル比のグリコールとフタル酸とを供給し、それらと前記反応器の内容物とを直ちに混合し、グリコールとフタル酸の一部分が、水蒸気の生成と共に反応するように、1.5絶対パールより低い圧力で、230乃至300℃に加熱し、かくして生じたフォームを、この反応器中の温度でのグリコール蒸気圧の+20%乃至-10%の圧力で、前記第1反応器の上部帯へ、230乃至300℃に加熱されたせまい垂直管の束を通じて上方へ送り、前記上部帯中の水蒸気およびグリコール蒸気オーバーフローを取り除き、かつ少なくとも一つの広い垂直パイプラインを通じて前記反応器の底に、水蒸気の反応物体供給物を戻し（この広い垂直パイプラインの各々は、前記せまい垂直管の束の各々より広く、しかもこの一層広い垂直パイプライン（単数または複数）の全断面は、前記せまい垂直管の束の全断面の0.2乃至1.5倍である）、前記上部帯中の酸のエステル化度が、65乃至88%であるような速度で、前記上部帯からの反応物体を取り出し；前記第1反応器から取り出された反応物体を0.5乃至2絶対パールの一層低い圧力で第2反応器の底へ供給して、その反応物体の一部を気化し、かくして生じたフォームを、前記第2反応器の上部帯へ、230℃乃至300℃に加熱されたせまい垂直管の束を通じて、上方へ送り、前記上部帯中の水蒸気とグリコール蒸気のオーバーフローを除去し、そして少なくとも一つの広い垂直パイプラインを通じて、前記第2反応器の底へ、反応物を戻し（この広い垂直パイプラインの各々

は、前記せまい垂直管の束の各々より広く、しかもこのより広い垂直パイプライン（単数または複数）の全断面は、前記せまい垂直管の束の全断面の0.2乃至1.5倍である）、そしてエステル化度が少なくとも90%になるような速度で、前記上部帯から反応物体を取り除くこと、からなる、グリコールのフタル酸エステルの連続的製造方法。
2 (I)(a)機械的攪拌機と、この攪拌機の直ぐ近くにフタル酸およびグリコールを導入するための管が設けられた低部帯（しかも前記攪拌機は、40乃至400米/分の円周速度で操作するのに適している）；(b)せまい垂直管の束と、少なくとも一つの広い垂直パイプラインとが設けられた中間帯（この広い垂直パイプラインの個々の断面は、前記せまい垂直管の束の一つの管の断面より大きく、かつこの広い垂直パイプライン（単数または複数）の全断面は、前記せまい垂直管の束の全断面の0.2乃至1.5倍であり、かつ前記せまい垂直管および広い垂直パイプラインは、反応器の低部帯と上部帯とを連結し、かつ反応物体の温度が230℃乃至300℃に維持されるように、外部加熱用手段が設けられている）、および(c)上部帯、（この帯の容量は、65乃至88%のエステル化度に対応する反応物体の平均滞留時間を、使用中確実に得られるような容量であり、しかもこの帯は、中間帯の前記広いパイプラインの一つの近くに開いている排出用管が配備されており、蒸気のための排出用パイプラインがとりつけられたその上部には、処理用温度でのグリコール蒸気圧の+20%乃至-10%の圧力を、反応器中に維持できるようにする膨脹装置が設けられている）、を有する1.5絶対パールより低い圧力で操作するのに適した第1反応器；および(I)(a)せまい垂直管の束および少なくとも一つの広い垂直パイプラインがかかるせられた低部を有する低部帯（この広い垂直パイプラインの個々の断面は、前記せまい垂直管の束の一つの管の断面より大きく、かつこの全断面は、前記束のすべての管と一緒にした全断面の0.2乃至1.5倍であり、しかも前記管およびパイプラインは、外部加熱用手段が設けられており、かつ前記低部帯の低部と前記反応器の中間帯とを連結し、そして第1反応器(I)から来る生成物のための排出用管が、広い垂直パイプラインの軸に沿つて配列され、かつこの後者の下端近くで下に向つて開いている）；(b)排出用管を有する中間帯

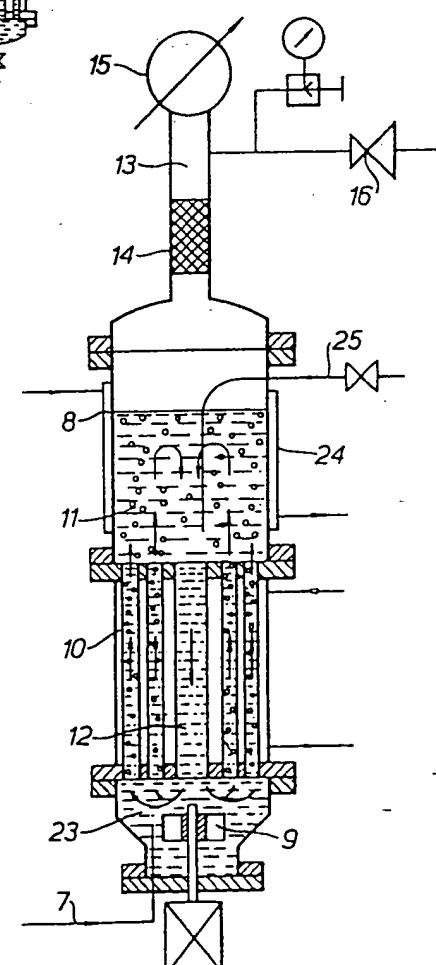
(この容量は、少なくとも90%のエステル化度に対応する反応物体の平均滞留時間が、使用中確実に得られるような容量である)；および(c)精溜用円筒に連結された蒸気出口を有する上部帶；を有する0.5乃至2絶対バールの圧力で操作するの5

に適した第2反応器、からなる1乃至2のグリコール対フタル酸のモル比で、グリコールによるフタル酸の直接エステル化により、フタル酸グリコールを連続的に製造するための装置。

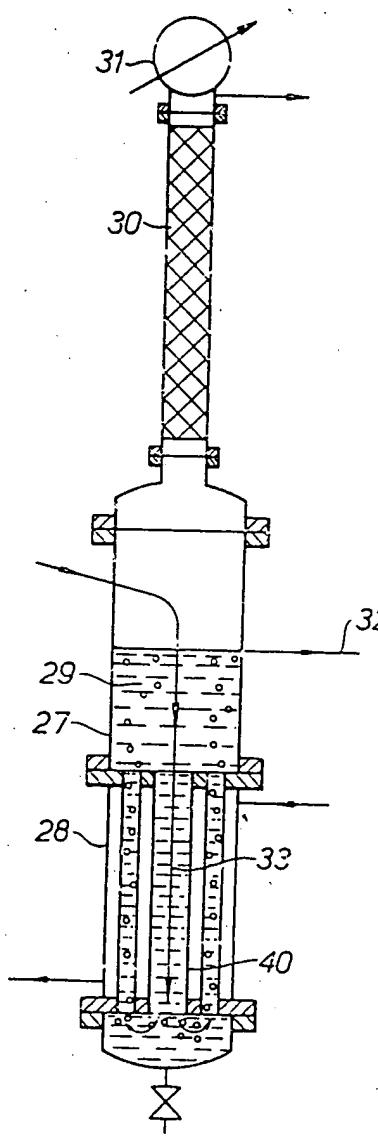
第1図



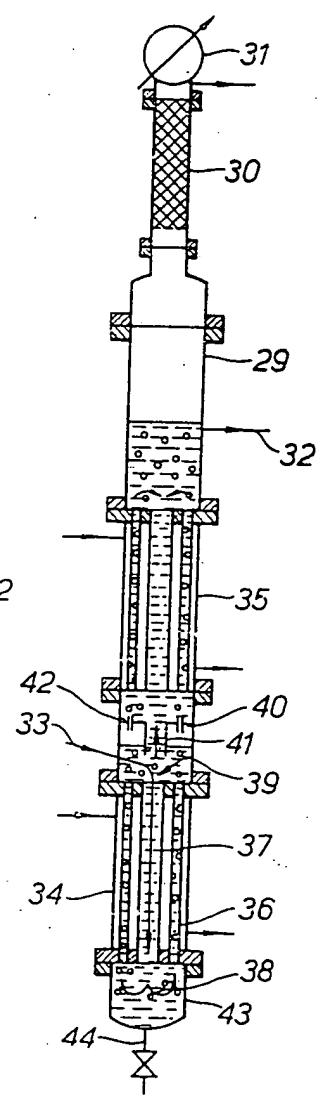
第2図



第3図



第4図



第5図

